





Separating board for battery utilising organic electrolyte and its producing method**Publication number:** CN1057873C**Publication date:** 2000-10-25**Inventor:** SOGO HAKU (JP)**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND (JP)**Classification:****- international:** C08J9/26; C08J9/28; C08L23/06; H01M2/16;
C08L23/10; C08J9/00; C08L23/00; H01M2/16; (IPC1-7):
H01M2/16**- European:** C08J9/26; C08J9/28; C08L23/06; H01M2/16B3;
H01M2/16C3**Application number:** CN19921009189 19920704**Priority number(s):** JP19910165866 19910705**Also published as:** EP0547237 (A1)
 WO9301623 (A1)
 EP0547237 (A4)
 EP0547237 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for CN1057873C

Abstract of corresponding document: **EP0547237**

A separator of a battery wherein an organic electrolyte is used, which is made of a microporous film having a matrix constituted of a polyethylene having such a molecular weight distribution that a portion having a molecular weight of 1,000,000 or above accounts for 10 wt.% or above and a portion having a molecular weight of 100,000 or less accounts for 5 wt.% or above and a polypropylene having a weight-average molecular weight of 10,000 to 1,000,000 in an amount of 5 to 45 wt.% of the total amount of polyethylene and polypropylene. The microporous film has a thickness of 10 to 500 μm , a porosity of 40 to 85% and a maximum pore diameter of 0.05 to 5 μm . This battery separator can be readily produced by extrusion-molding a mixture of the polyethylene having the above-specified molecular weight distribution, the polypropylene having the above-specified weight-average molecular weight, an organic liquid and fine inorganic powder to form a film, and then extracting the organic liquid and the inorganic powder from the film. It has not only excellent stability but also excellent chemical resistance, mechanical strength and ion permeability, and is extremely useful as the separators of not only a lithium cell but also other primary and secondary cells wherein an organic electrolyte is used.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 2/16

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92109189.3

[45]授权公告日 2000 年 10 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1057873C

[22]申请日 1992.7.4 [24]颁证日 2000.7.28

[21]申请号 92109189.3

[30]优先权

[32]1991.7.5 [33]JP [31]165866/1991

[73]专利权人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 十河博

[56]参考文献

JP 平 2-077108 1990. 3.16 H01G9/02

JP 平 3-105851A 1991. 5. 2 H01M2/16

US4,994,335 1991. 2.19 H01M2/16

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

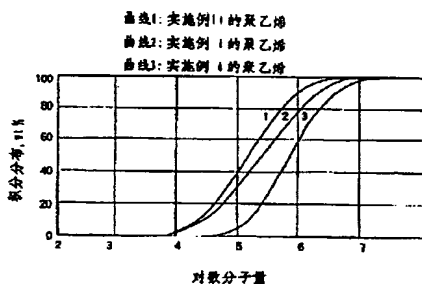
代理人 叶恺东 张志醒

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 采用有机电解液的电池所使用的隔离板及其制造方法

[57]摘要

一种采用有机电解液的电池用的隔离板,其特点是由具有特定分子量分布的聚 乙烯及具有特定重量平均分子量的聚丙烯,以及有机液体和无机微分末的混合物,经挤压成形加工形成薄膜状,然后由此薄膜中提取出有机液体及无机粉末 以制成所需的隔离板。本发明的隔离板不仅安全性能好,而且具有优良的耐药 性、机械强度及离子透过性能。不仅对锂电池,而且对其它采用有机电解液的一次电池及二次电池的隔离板均极适宜。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种用作采用有机电解液的电池的隔离板，此隔离板的特征在于：

构成所述隔离板的多微孔膜的组成基质包含有其中分子量在 100 万以上的部分重量占 10%以上而分子量在 10 万以下的部分重量占 5% 以上的聚乙烯以及重量平均分子量为 1-100 万的聚丙烯；

所述聚丙烯含量为聚乙烯与聚丙烯总重量的 5-45%；

所说多微孔膜，厚 10-500 μm ，气孔率为 40-85%，最大孔径为 0.05-5 μm 。

2.根据权利要求 1 所述的隔离板，其特征在于，所述分子量为 100 万以上的部分为聚乙烯重量的 80%以下，所述分子量为 10 万以下的部分为聚乙烯重量的 60%以下。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的隔离板，其特征在于，所述基质在所述聚乙烯及聚丙烯之外还包含有其它聚烯烃，所述聚烯烃含量占包含所述聚烯烃的所述基质重量的 30%以下。

4.根据权利要求 3 所述的隔离板，其特征在于，所述聚烯烃为从乙烯、丙烯、丁烯-1、甲基丁烯、甲基戊烯中所选的烯烃的均聚物或异分子聚合物。

5.一种采用有机电解液的电池用的隔离板的制造方法，其特征在于有下列步骤：

(a) 将含有分子量为 100 万以上部分重量为 10%以上而分子量为 10 万以下部分重量为 5%以上的聚乙烯、重量平均分子量为 1-100 万的聚丙烯、有机液体及无机微粉末加以混合，所述聚丙烯含量为聚乙烯及聚丙烯总重量的 5-45%，所述无机微粉末的平均粒径为 0.005 至

07-12-22

(c) 从薄膜中将有机液体及无机微粉末提取出。

7. 根据权利要求 5 或 6 中所述的方法, 其特征在于, 分子量 100 万以上部分含量为聚乙烯重量的 80% 以下, 分子量为 10 万以下部分重量为聚乙烯重量的 60%。

9.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤(a)所进行的混合过程中,添加所述聚乙烯、聚丙烯以外的聚烯烃予以混合,所述聚烯烃含量为聚乙烯、聚丙烯及此聚烯烃总重量的30%以下。

11. 根据权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述聚乙烯、聚丙烯及聚烯烃合计占聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃、无机微粉末及有机液体总重量的 10-60%。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 所述有机液体从钛酸二丁酯、钛酸二辛酯、液态石蜡及其混合物中选取。

- 2 -

15.根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述有机液体量为聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃、无机微粉末、有机液体总重量的 30-75%。

16.根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,无机微粉末为硅石粉末。

17.根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述无机微粉末为聚乙烯、聚丙烯、无机微粉末及有机液体总重量的 10-50%。

18.根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述聚乙烯、聚丙烯及聚烯烃合计占聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃、无机微粉末及有机液体总重量的 10-50%。

说 明 书

采用有机电解液的电池所使用的 的隔离板及其制造方法

本发明是有关在采用有机电解液的电池中所用的隔离板。更具体地说，本发明是关于一种由聚乙烯和聚丙烯混合制成的隔离板，它具有匀质微孔状的三维多孔结构，具有良好的抗药性能、机械性能及离子透过性，特别适用于锂电池，尤其适用于最近迅速发展的螺旋型锂一次电池和二次电池以及采用有机电解液的其它一次电池和二次电池，这种隔离板还具有良好的安全性。

由聚稀烃材料制成的多微孔膜已有各种报导。例如，日本专利公开平 2——94356 号公报中所披露的由聚乙烯制成的多微孔膜，其机械特性很差。在日本专利公开昭 64——70538 号公报中所披露的由超高分子量聚乙烯和聚丙烯合成材料制成的多微孔膜，由于聚合物的挤出温度高，在使用有机液体（形成膜后进行提炼而使膜成为多孔性而使用的增塑剂）制膜时，依靠有机液体的分解等来制膜则很困难。在日本专利公开昭 46——40119 号公报中披露的由聚丙烯制成的多微孔膜，不能得到三维的多孔结构，其气孔率小于 30—40%，其离子透过性能很差。上述三件公报所披露的膜材在应用于锂电池、特别是近来迅速发展的螺旋型锂一次和二次电池，或采用有机电解液的其它一次电池及二次电池中作为隔离板时存在着安全性方面

的问题。

本发明中所谓的“安全性”在下面将予以说明。在当电池外部短路的情况下，由于电池短路所产生的焦耳热使得电池发热而温度升高，这时电池的隔离板（即多孔膜）由于温度升高而变形，多孔膜的孔径缩小而使电阻（与透气性相对应）增大的温度越低，或者说，进一步的熔化而使微孔消失的薄膜化温度（此多孔膜的透气度超过 $500\text{sec}/100\text{cc} \cdot \text{个}$ 的温度称为无孔化温度）就越低，在更低的温度下就可阻止离子流通，这样就可防止电池内部温度升高，因而不会使电池内部的温度达到锂的熔点或有机电解液的引燃点而防止火灾事故的发生，而达到安全的目的。更重要的在于有可能当温度一旦升高以后，即使隔离板的电阻上升也不会使其温度继续升高。当电池隔离板因熔化而使微孔消失之后，温度则进一步升高，其熔化粘度则降低，当达到某一温度则产生膜破裂。隔离板发生这种膜破裂的温度（称之为膜破裂温度，在此温度下透气度实际上变为零）越高，则阻止离子流通的时间也越长，这就确实防止了温度上升，因而具有很高的安全性能。本发明者从现有的隔离板认识到过去未被理解的特性，即膜破裂温度与微孔消失时的温度之差是上述安全性的决定因素。也就是说，这种差别大的隔离板可以被认为是安全性能高的电池隔离板。

更进一步详细地说，单由聚乙烯（超高分子量聚乙烯、高分子量聚乙烯、或超高分子量聚乙烯与高分子量聚乙烯混合物）制成的隔离板，虽然微孔消失的温度低，但膜破裂温度亦低，因而不能认为其安全性能高。

另一方面，单由聚丙烯制成的隔离板，因其微孔消失的温

度高，因而其安全性能亦低。

过去，超高分子量聚乙烯虽然其机械特性较好，但由于其流通性能较差，因而成形不佳。为了得到机械特性好的多微孔膜，采用了以超高分子量聚乙烯、无机微粉末以及有机液体的混合物进行挤压成形的加工方法，但由于成形时压力增加等原因而使成形变得很困难。而且，即使考虑采用超高分子量聚乙烯、高分子量聚乙烯、无机微粉末以及有机液的混合物进行组合，但因增加超高分子量聚乙烯的比例会使成形时的压力上升等原因而使成形困难，而不增加超高分子量聚乙烯的比例，则无法提高其机械特性。

由于上述原因，本发明人对上述采用有机电解液的电池所用的隔离板的各种缺点以及具有良好的安全性能的电池用隔离板进行了研究，并对以具有特定的分子量分布的聚乙烯和具有特定范围的重均分子量的聚丙烯作为聚合物成分的加上无机微粉末和有机液体所组成的混合物来作为制膜原料进行了研究，由此得出即使在聚乙烯的分子量分布中加大超高分子量部分，也不会得到在膜成形时压力不会升高的并具有良好的机械特性和安全特性的采用有机电解液的电池使用的隔离板。

因此，本发明的一个目的在于采用由具有特定分子量分布的聚乙烯和具有特定范围的重均分子量的聚丙烯所组成的混合物来制备一种具有由匀质微孔材料形成的三维多孔结构的隔离板，这种隔离板具有良好的耐药性能、机械特性及透过性能，它特别适用于锂电池、尤其适用于近来迅速发展的螺旋型锂一次电池和二次电池，或者用于在采用有机电解液的一次和二次电池中作为隔离板，特别是作为具有很高安全性的隔离板。

本发明的另一目的还在于提供上述安全性能高的在采用有机电解液的电池中使用的隔离板的制造方法。

本发明的上述目的及其它的各种目的、各种特性和优点，通过下面根据附图的详细说明及权利要求中限定的保护范围即可清楚。

利用本发明所提供的用作采用有机电解液的电池的隔离板，其特征在于此隔离板由包含有分子量为 100 万以上的部分重量占 10% 以上和分子量为 10 万以下的部分重量占 5% 以上的聚乙烯与重量平均分子量为 1—100 万的聚丙烯的基质所组成的多微孔膜所构成，其中聚丙烯含量为聚乙烯和聚丙烯总重量的 5—45%，该多微孔膜厚为 10—500 μm ，气孔率为 40—85%，最大孔径为 0.05—5 μm 。

此外，按照本发明所提供的用来制造采用有机电解液的电池的隔离板的方法是：

(a) 将所含分子量 100 万以上部分重量占 10% 以上和分子量 10 万以下部分重量占 5% 以上的聚乙烯、重量平均分子量为 1—100 万的聚丙烯、有机液体以及无机微粉末加以混合，其中的聚丙烯占聚乙烯及聚丙烯总重量的 5—45%；

(b) 由所得的混合物进行挤压成形加工以形成薄膜；以及

(c) 从此薄膜中将有机液体及无机微粉末抽出。

如上所述，构成本发明的隔离板的多微孔膜的基质中，包含有具有特定分子量分布的聚乙烯和具有特定重量平均分子量的聚丙烯。

本发明所使用的聚乙烯，其中分子量为 100 万以上的部分重量占 10% 以上，分子量为 10 万以下的部分重量占 5% 以上。

如果分子量为 100 万以上的部分重量在 15% 以上, 分子量为 10 万以下的部分在 10% 以上则更好。

这里所指的聚乙烯, 虽然用低压法聚乙烯、中压法聚乙烯和高压法聚乙烯的任何一种都可以, 但以低压法聚乙烯为最佳。此外, 只要能满足在整个混合物中分子量为 100 万以上部分的重量占 10% 以上和分子量为 10 万以下部分的重量占 5% 以上这个条件, 则亦可采用两种以上的聚乙烯混合物。

聚丙烯其重量平均分子量则必须为 1 万—100 万, 5—80 万较好, 而 8—60 万则更好。

本发明所使用的聚丙烯含有丙烯均聚物以及丙烯和乙烯的异分子聚合物, 另外, 也可以用它的混合物。

如果聚乙烯的分子量 100 万以上部分的比例低于 10%, 则会因其机械性能差而不能用作电池用的隔离板。而与其重量超过 80% 时, 因流动性变坏, 使得挤压成形变得困难。

如果聚乙烯的分子量 10 万以下部分不足 5% 时, 则会使微孔消失的温度不再增高, 因而使其安全性变差。而当其超过 60% 时, 则机械性能变差, 难以用作电池的隔离板。

构成本发明的隔离板的多微孔膜的基质中, 重量平均分子量 1—100 万的聚丙烯量占聚乙烯与聚丙烯合计重量的 5—45%。这个重量的比例如在 7—35% 则更好。当聚丙烯的重量不是 5% 时, 与安全性能有关的膜破裂温度不再降低, 因而其安全性不好。而如重量超过 45% 时, 在与安全性能有关的微孔消失温度上升的同时难以得到均匀膜, 使得其强度降低。

构成本发明的隔离板的多微孔膜的基质, 在具有上述分子量分布的聚乙烯及具有上述范围的重重量平均分子量的聚丙烯中

还可加入另外的聚烯烃，其含量的范围可达由上述聚乙烯与聚丙烯以及这些另外的聚烯烃所组成的基质重量的 30%，较理想的比例是占此重量的 20%。这些另外的聚烯烃包括有乙烯、丙烯、丁烯、丁烯-1、甲基丁烯、甲基戊烯等均聚物或异分子聚合物。

构成本发明的隔离板的多微孔膜，其厚度为 10—500 μm ，以 20—200 μm 较为理想。气孔率为 40—85%，以 45—70% 为最佳。最大孔径为 0.05—5 μm ，最好为 0.1—2 μm 。

如果厚度小于 10 μm ，则因过薄而使机械性能变差。而厚度超过 500 μm ，则因过厚而使其离子透过性能恶化。气孔率不足 40% 时，离子透过性能则太差。气孔率超过 85% 时，其机械性能变坏。最大孔径小于 0.05 μm 时，因其孔径过小而使透过性能变坏。而当最大孔径超过 5 μm 时，则机械性能变差。

由上所述，本发明的电池用隔离板是这样制成的：(a) 将分子量在 100 万以上的部分重量占 10% 而分子量在 10 万以下的部分重量占 5% 的聚乙烯、重量平均分子量为 1—100 万的聚丙烯、有机液体以及无机微粉末加以混合，其中聚丙烯量为聚乙烯和聚丙烯总重量的 5—45%；(b) 将所得到的混合物进行挤压成形加工形成薄膜；以及 (c) 由该薄膜中将有机液体及无机微粉末抽掉。

在本发明的电池用的隔离板的制造方法中所使用的聚乙烯、聚丙烯是采用上述材料，但如希望的话，也可采用上述的其它聚烯烃。

用作无机微粉末的材料例如可以是：硅石、云母、滑石、氧化钛、氧化铝、硫酸钡、合成沸石等，其中以硅石为最佳。无

机微粉末的粒径最好在 $0.005-0.5\mu\text{m}$ 之间。

有机液体采用其溶度参数 (SP 值) 为 $7.7-10.0$ 。SP 值是用来说明聚合物溶剂的溶度性质的指标的参数 (见 H. Burrell & B. Immerrut "Polymer Handbook", 1966, part IV, P34)。这样的有机液体例如是：苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等的酞酸酯；癸二酸二辛酯等的癸二酸酯；己二酸二辛酯等的己二酸酯；苯偏三酸三辛酯等的苯偏三酸酯；磷酸三丁酯，磷酸辛基联二苯等磷酸脂；流通石蜡等，或者它们的混合物。其中，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、流通石蜡、或者它们的混合物最为理想。

下面详细说明本发明的制造方法。

在本发明方法的工序 (a) 中，将分子量 100 万以上部分重量占 10% 以上而分子量为 10 万以下部分重量占 5% 以上的聚乙烯、重量平均分子量为 1—100 万的聚丙烯 (占该聚乙烯与该聚丙烯总重量的 5—45%)、有机液体及无机微粉末按如下的分配量加以混合：按总重量计，聚乙烯及聚丙烯合计占 10—60% (最好为 12—50%)、无机微粉末占 10—50% (最好为 15—35%)、有机液体占 30—75% (最好为 40—65%)。

此时，如果聚乙烯和聚丙烯的总重量不足 10%，则机械性能变差，成形性也不好。而当此重量超过 60% 时，气孔率低，透过性能差。如果无机微粉末重量低于 10% 时，混合物不能成为粉末状或颗粒状，则难以投入挤压成形机。而当其重量超过 50% 时，挤压成形时的流动性能变差，而且所得到的成形物很脆，不耐用。如果有机液体的重量不足 30%，则形成气孔的机率降低，无法得到具有气孔率高，离子透过性好的多微孔膜。而

在此重量大于 75% 时，成形困难，只能得到机械性能差的产品。

本发明的方法中的工序 (a) 基本上是将聚乙烯、聚丙烯、无机微粉末及有机液体四种成分加以混合的。但如在前面已经叙述的，除了上述具有特定分子量比例的聚乙烯和具有特定重量平均分子量的聚丙烯之外，还可以在这些聚乙烯和聚丙烯之外添加其它的聚烯烃进行混合。至于有关这些其它的聚烯烃的种类及其含量，则与对构成隔离板的多微孔膜的基质的说明相同。另外，在本发明的方法中，在不损害本发明效果的范围内，如果希望的话，也可以添加润滑剂、防酸化剂、紫外线吸收剂、增塑剂及辅助成形剂等。

上述各种成分的混合，可以借助于超级搅拌机、带式搅拌机、V 型搅拌机等混合装置的通常的混合方法。

这种混合物虽然可利用挤压机、封闭式搅拌机、双辊筒机、控和机等溶化混练机来进行混练，但在本发明方法的工序 (b) 中所采用的溶化成形法也可以采用 T 模法、充气法、中空模挤压成形，并将其混合物由具有直接挤压机、控和机和刻纹机等混练、挤压功能的装置进行成形。

这样，在工序 (b) 中即可得到厚度为 10—500 μ m 的薄膜。

接着，在工序 (c) 中，从由工序 (b) 所得到的薄膜中提取有机液体和无机微粉末。提取过程最好是先将有机液体提取出来，然后再提取出无机微粉末。

由薄膜中提取出有机液体是借助于该有机液体的溶剂来进行的。被用作来提取有机液体的溶剂是那些能够溶解有机液体而不溶解作为多微孔膜的基质的组成成分的聚乙烯和聚丙烯（根据情况还可能包括其它聚烯烃）的材料。这样的溶剂例如可

以是甲醇、丙酮、1, 1, 1-三氯乙烷等的卤化烃, 以卤化烃为最佳。这种提取, 利用间隙法, 逆流多级法等普通提取方法可以很容易地进行。如果希望的话, 在有机液体的提取结束以后, 还可对多微孔膜进行溶剂的干燥处理。

之后再由无机微粉末的溶剂中提取无机微粉末。这种提取利用通常的间隙法、逆流多级法就很容易实现。提取时所使用的溶剂可采用氢氧化钠、氢氧化钾之类的卤碱水溶液。至于其它的溶剂, 只要是不溶解多微孔膜的基质的组成成分聚乙烯和聚丙烯(根据情况还可包括其它聚烯烃)而能溶解无机微粉末的溶剂, 均可无任何限制地用作无机微粉末的溶剂。

另外, 为了改变孔径或气孔率, 或者为了提高强度, 可对提取了一种或二种无机微粉末后所得到的多微孔膜进行一个轴向或二个轴向延伸。

在有机液体及无机微粉末提取后的多微孔膜中, 可允许残存有在无损于薄膜性能的限度内的有机液体和无机微粉末。有机液体在多微孔膜中允许的残余量为膜重量的3%以下, 最好是低于2%, 而无机微粉末在多微孔膜中允许的残余量不应大于膜重量的3%, 最好低于2%。

此外, 按照本发明的另一方法, 制造采用有机电解液的电池用的隔离板的方法是, 由具有分子量100万以上部分重量占10%以上而分子量10万以下部分重量占5%以上的聚乙烯、重量平均分子量为1—100万的聚丙烯以及无机微粉末制造多微孔膜, 其中该聚丙烯含量为聚乙烯及聚丙烯总重量的5—45%, 然后由此多微孔膜中提取出无机微粉末。

如前面所述的锂电池、特别是最近迅速发展的螺旋型锂—

次电池和二次电池、或者其它采用有机电解液的一次电池和二次电池所用的隔离板，在采用由超高分子量聚乙烯、高分子量聚乙烯、聚丙烯、通常的超高分子量聚乙烯与聚丙烯的混合物，或者通常的超高分子量聚乙烯与高分子量聚乙烯的混合物等的聚合物作为隔离板的基质的情况下，均存在着安全性方面的问题。而且，以超高分子量聚乙烯、高分子量聚乙烯、或超高分子量聚乙烯与高分子量聚乙烯的混合物作为基质的隔离板，在聚乙烯的熔点为 135—140℃时熔化，其微孔消失，当温度继续上升到约 150℃时即发生膜破裂。而由聚丙烯制成隔离板时，由于聚丙烯的熔点高达 165℃，则使膜微孔消失的温度亦提高，与温度达到约 170℃时发生膜破裂。由通常的超高分子量聚乙烯与聚丙烯的混合物制成多微孔膜时，微孔消失的温度接近聚丙烯的熔点，约在 155℃时微孔消失，由于在 170℃时发生膜破裂，因而膜破裂温度与微孔消失的温度之差很小。针对这些情况，本发明由以具有特定分子量的聚乙烯和具有特定重量平均分子量的聚丙烯作为基本聚合物成分的基质而得到的多微孔膜所构成的电池隔离板，其熔化微孔消失的温度为 135℃—140℃，发生膜破裂温度接近 170℃左右，膜破裂温度与微孔消失的温度之差为 30℃—35℃，较之先有的电池隔离板来说具有非常高的安全性能。

本发明的电池隔离板特别具有下列的优点。

将在 25℃时对夹紧固定状态下的隔离板进行加热处理，当处理温度高于 135℃时，该隔离板的透气度至少为 25℃时的透气度的 2 倍以上，并且破膜温度与微孔消失温度之差至少为 20℃以上。关于破膜温度及微孔消失温度的评估方法，将在下

面所述的安全性试验部分予以说明。

这一特性，尤其是将本发明的隔板用作锂电池的隔板的情况下，在安全性能方面是非常有用的，本发明的隔板特别适合于用作锂电池的隔板。

因此，本发明的隔板具有由微孔组成的均匀的三维多孔结构，不仅安全性能良好，还具有良好的耐药性和机械性能，以及高的气孔率和高透过性能。不仅适合于作为锂电池、特别是最近发展迅速的螺旋型锂一次电池和二次电池的隔板，而且适合于作为采用有机电解液的其它一次和二次电池的隔板。

下面将以实施例来对本发明作进一步的详细说明。但本发明并不局限于这些实施例。另外，对本发明的隔板的各种特性借助于下面的试验方法来进行评估：

1、膜厚：由千分表读数（最低刻度为 $1\mu\text{m}$ ）。

2、最大孔径：按照 ASTM E-128-61 标准。计算出乙醇中的始沸点。

3、气孔率：

$$\text{气孔率} = \left\{ 1 - \frac{100 \cdot X}{Y \cdot Z} \right\} \times 100 (\%)$$

X——膜重 (g/dm^2)

Y——聚合物的比重

Z——膜厚 (μm)

4、透气度：按照 JIS-P-8117 标准。在 25°C 时测定。

5、分子量：用 GPC 测定。

在 140°C 时采用 WATERS 公司（美）制造的 150C-GPC，注入量为 $500\mu\text{l}$ ，串联使用 Shodex GPC AT-807/S 和 Tosoh Tsh

—GEL GMH6—HT 来测定聚乙烯、聚丙烯或其混合物的 1, 2, 4—三氯苯的 0. 05% 溶液。

分子量的分度采用聚苯乙烯标准试样进行。聚乙烯和聚丙烯混合物的各自分子量的测定可以用与 GPC 连接的 PERKIN EIMER 公司 (美) 制造的傅里叶变换红外分光光度计 (FI—IR) 1760—X 对聚乙烯和聚丙烯进行吸收分离。特定分子量部分的比例可由 GPC 图形积分曲线来求取。重量平均分子量由 GPC 来求取。

对于超高分子量聚乙烯则记录粘度平均分子量值。在比较例 2, 6 中所示的粘度平均分子量为 300 万的聚乙烯, 其 GPC 所得出的重量平均分子量为 140 万。但是因分子量分布情况的不同, 这种对应关系亦会改变。本发明的隔离板必须具有特定的聚乙烯分子量的分布。

6、聚丙烯含量: 聚乙烯和聚丙烯含量比例的测定是将隔离板变成薄膜由 FI—IR 进行的。

7、聚乙烯粘度平均分子量: 利用溶剂 (蔡烷) 在测定温度为 135℃ 时测定, 粘度 (η) 按下式推算出:

$$[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} Mv^{0.7} \text{ (chiang 式)}$$

8、聚丙烯粘度平均分子量: 利用溶剂 (蔡满), 在测定温度为 135℃ 时测定, 其粘度按下式推算出:

$$[\eta] = 0.8 \times 10^{-4} Mv^{0.8} \text{ (Parrini 式)}$$

9、安全性能试验: 在 100mm×100mm 的聚四氟乙烯板 (厚 2mm) 内边钻取 80mm×80mm 的框架, 在此框架的四周上用夹紧件固定住试样。将其置于调到一定温度的齿轮烘箱中, 30 分钟后取出试样, 在空气中冷却至 25℃。然后去除夹紧件, 在 25℃

的大气条件下测量多微孔膜的透气度，此时即将透气度超过 500sec/100cc·个时的齿轮烘箱的温度作为微孔消失温度。而把被认为膜破裂时的齿轮烘箱处理温度作为破膜温度。

[实施例 1]

将容量占 13% (重量 23.2%) 的硅石粉和容量占 60% (重量 53.6%) 的酞酸二辛脂在超级混合机中混合，其中加入容量占 9% (重量 7.8%) 的粘度平均分子量为 300 万的超高分子聚乙烯和容量占 9% (重量 7.8%) 的重量平均分子量为 20 万的聚乙烯的聚乙烯混合物，以及容量占 9% (重量 7.4%) 的粘度平均分子量为 40 万的聚丙烯，并再次在超级混合机中混合。将此混合物放入在 30m/m 的二轴挤压机中将配有 450mm 宽 T 形模的薄膜加工机中制成厚度为 100 μ m 的薄膜。成形后的薄膜在 1, 1, 1-三氯乙烷中浸 5 分钟以提取出酞酸二辛脂并进行干燥处理，再在 80℃ 的 20% 的苛性碱中浸 30 分钟将硅石粉末提取出，再经水洗后进行干燥处理。所得到的膜的特性如表 1 所示。

对所用的聚乙烯混合物作 GPC 测定时，所含各种分子量、重量分布为：

100 万以上	20%
50 万以上	36%
30 万以下	54%
10 万以下	31%

这一聚乙烯混合物的分子量分布如图 1 所示。

对所用的聚丙烯作 GPC 测定时，重量平均分子量为 51 万，其重量分布为：

100 万以上	12%
50 万以上	27%
30 万以下	44%
10 万以下	23%

这一聚丙烯的分子量的分布如图 2 所示。

[实施例 2]

将实施例 1 中所得到的薄膜用加热到 120℃ 的辊筒拉伸机在纵向拉伸 3 倍，并在 125℃ 的大气环境下进行 5 秒钟的热处理。所得到的膜的特性如表 1 所示。

将此薄膜进行室温下的广角 x 射线分析。

采用聚乙烯 (110) 和聚丙烯 (110) 所求得的方向性能，两者定向性相等的占 92%。

然后进行高温下的广角 x 射线分析。

在 140℃ 时的照片上观察到混合物存在有聚乙烯 (100) 中的非晶形晕圈和定向结晶的衍射。

而且聚丙烯 (110) 此时的定向性能降低了。

在 145℃ 时可以观察到聚乙烯的非晶形晕圈和聚丙烯的无定向的衍射图。

由上述结果可以看出，虽然在室温下聚乙烯与聚丙烯呈现拉伸方向的单轴定向结晶，在 140℃ 时一部分聚乙烯溶解，但仍然残存有定向结晶；虽然聚丙烯的定向性降低，但仍然作为结晶存在。

在 145℃ 时聚丙烯的结晶完全成为非定向性的。据此而可得出采取以聚丙烯作为隔离板的基本材料的聚乙烯中的细小的分散液形成了岛形的结构。

[实施例 3]

将容量占 13% (重量 23.2%) 的硅石粉和容量占 60% (重量占 53.6%) 的酞酸二辛酯用超级混合机混合, 其中加入容量占 9% (重量 7.8%) 的粘度平均分子量约 100 万的超高分子量聚乙烯与容量占 9% (重量 7.8%) 的重量平均分子量为 10 万的聚乙烯的聚乙烯混合物, 以及容量占 9% (重量 7.4%) 的粘度平均分子量为 16 万的聚丙烯。其它步骤均与实施例 1 同样进行。将所得到的薄膜用加热到 120℃ 的辊式拉伸机在纵向拉伸 3 倍, 在 125℃ 的环境下进行 5 秒钟的热处理。得到的薄膜的特性如表 1 所示。

所采用的如聚乙烯混合物经 GPC 测定, 其分子量、重量分布为:

100 万以上	14%
50 万以上	25%
30 万以下	66%
10 万以下	45%

所采用的聚丙烯经 GPC 测定的重量平均分子量为 24 万, 其分子量、重量分布为

100 万以上	5%
50 万以上	12%
30 万以下	70%
10 万以下	51%

该聚丙烯的分子量分布如图 2 所示。

接着进行透过型电子显微镜 (TEM) 观察。将试样进行氧化钨蒸气染色 (1% 水溶液) 后用异丁烯树脂包覆 (硬化条件为

60℃×24 小时),再用超薄切片刀切成 60—80nm 的超薄切片,放置在扩张炭膜的显微镜用的网格上,用三氯甲烷使包覆的树脂溶解,再涂以 6nm 左右的炭层,作为显微镜检验材料。使用 HITACHI—500 作为透过型显微镜,在加速电压为 100kv 下进行观察。观察所得显微照片如图 3 所示。图 4 对图 3 进行了解释。在图 4 中,6 表示空孔,7 表示晶粒。在图 3 的显微照片中,非晶体部分被染色,呈黑色状态。在图 3 和图 4 中,棒状的物体虽然不能被确定是聚乙烯还是聚丙烯,但可认定是晶粒(长轴 100nm,短轴 15nm)。由于看不到 150nm 以上的大晶畴,说明聚乙烯与聚丙烯的混合是非常细微的。而且如上所述那样,在图 3 和图 4 中,没有细微结构的白色部分(如图 4 中的 6 所示的)的空孔。

[实施例 4]

将容量占 13% (重量 23.1%) 的硅石粉与容量占 60% (重量 53.6%) 的酞酸二辛酯以超级混合机混合,其中加入实施例 1 中用的容量占 12% (重量 10.4%) 的粘度平均分子量为 300 万的超高分子量聚乙烯与实施例 1 所用的容量占 12% (重量 10.4%) 的重量平均分子量为 20 万的聚乙烯的聚乙烯混合物,以及容量占 3% (重量 2.5%) 的粘度平均分子量为 40 万的聚丙烯,其余与实施例 1 的执行相同。将所得到的薄膜以加热到 120℃ 的辊式拉伸机作纵向拉伸 3 倍,接着进行在 125℃ 环境下的 5 秒钟热处理。所得的特性如表 1 中所示。

[实施例 5]

将容量占 12% (重量 21.5%) 的硅石粉与容量占 62% (重量 58.9%) 的酞酸二辛酯用超级混合机混合,其中再加入

容量占 16% (重量 14%) 的粘度平均分子量为 100 万的超高分子量聚乙烯与容量占 5% (重量 4.4%) 的重量平均分子量为 10 万的聚乙烯的混合物, 以及容量占 5% (重量 4.1%) 的粘度平均分子量为 16 万的聚丙烯, 其余与实施例 1 的执行相同。将得到的薄膜用加热到 120℃ 的辊式拉伸机作纵向拉伸 3 倍, 接着在 125℃ 环境下作 5 秒钟的热处理。所得的膜的特性列于表 1 中。

该聚乙烯混合物经 GPC 测定, 其分子量、重量分布为:

100 万以上	21%
50 万以上	37%
30 万以下	51%
10 万以下	28%

该聚丙烯的 GPC 测定结果与实施例 3 相同。

[实施例 6]

将容量占 13% (重量 25.3%) 的硅石粉与容量占 60% (重量 54.1%) 的酞酸二辛脂以超级混合机混合, 其中再加入容量占 14% (重量 12.3%) 的粘度平均分子量为 300 万的超高分子量聚乙烯、容量占 2% (重量 1.8%) 的粘度平均分子量为 100 万的超高分子量聚乙烯与容量占 5% (重量 4.4%) 的重量平均分子量为 10 万的聚乙烯的聚乙烯混合物, 以及容量占 5% (重量 4.1%) 的粘度平均分子量为 16 万的聚丙烯, 其它与实施例 1 执行的相同。所得到的薄膜以加热到 120℃ 的辊式拉伸机纵向拉伸 3 倍, 接着在 125℃ 环境中进行 5 秒钟的热处理。所得的膜特性列于表 1 中。

该聚乙烯混合物经 GPC 测定, 其分子量、重量分布为:

100 万以上 30%

50 万以上 47%

30 万以下 42%

10 万以下 23%

该聚丙烯的 GPC 测定值与实施例 3 相同。

[实施例 7]

将容量占 13% (重量 23.2%) 的硅石粉与容量 60% (重量 53.6%) 的酞酸二辛脂用超级混合机混合, 其中再加进容量占 9% (重量 7.8%) 的粘度平均分子量为 300 万的超高分子量聚乙烯与容量 9% (重量 7.8%) 的重量平均分子量为 20 万的聚乙烯的聚乙烯混合物, 以及容量占 9% (重量 7.4%) 的粘度平均分子量为 40 万的聚丙烯, 再次用超级混合机混合。将该混合物用在 30m/m 二轴挤压机装配有 450mm 宽的 T 型模的薄膜加工机中制成 200 μ m 的薄膜。将成形后的薄膜用 1, 1, 1-三氯乙烷浸渍 5 分钟提取出酞酸二辛脂后进行干燥处理, 再在 80℃ 的 20% 苛性碱中浸渍 30 分钟, 经水洗后加以干燥。用经 120℃ 加热的辊筒拉伸机作纵方向 3 倍拉伸, 接着在 125℃ 环境下进行 5 秒钟热处理, 而后再以经 120℃ 加热的展幅式拉伸机作横向拉伸 2 倍。所得到的膜的特性如表 1 中所示。

所用的聚乙烯混合物及聚丙烯的 GPC 测定结果与实施例 1 相同。

[实施例 8]

将 20% 重量的硅石粉与 56% 重量的酞酸二辛脂以超级混合机混合, 其中加入重量 21.6% 的由 GPC 求得的重量平均分子量为 65 万的单一高密度聚乙烯与由 GPC 求得的重量平均分

子量为 51 万的聚丙烯 (重量 2.4%), 再次用超级混合机混合。将该混合物作与实施例 1 相同的处理后得到多微孔膜。将得到的多微孔膜以经 120℃ 加热的辊筒拉伸机纵向位伸 3 倍, 接着在 125℃ 的环境中进行 5 秒钟的热处理。所得的隔离板的特性如表 1 中所示。

所采用的聚乙烯经 GPC 测定, 其分子量、重量分布为:

100 万以上	20%
50 万以上	33%
30 万以下	55%
10 万以下	30%

所采用的聚丙烯的 GPC 测定值与实施 1 相同。

[实施例 9]

除了高密度聚乙烯采用重量占 22.8%, 聚丙烯重量占 1.2% 以上, 其它处理均与实施例 8 相同来制得隔离板。其隔离板特性如表 1 中所示。

[实施例 10]

除了采用 GPC 测得的重量平均分子量为 110 万的单一聚乙烯之外, 其余处理均与实施例 8 相同来制得隔离板。其隔离板特性如表 1 中所示。

所采用的聚乙烯的 GPC 的测定值, 其分子量、重量分布为:

100 万以上	30%
50 万以上	50%
30 万以下	30%
10 万以下	6%

[实施例 11]

除采用由 GPC 求得的重量平均分子量为 49 万的单一聚乙烯外，其余处理与实施例 8 相同来制得隔离板。其隔离板特性如表 1 中所示。

所采用的聚乙烯经 GPC 测定，其分子量、重量分布为：

100 万以上	10%
50 万以上	21%
30 万以下	70%
10 万以下	40%

此聚乙烯分子量分布如图 1 所示。

[比较例 1]

将容量占 10%（重量 23.1%）的硅石粉与容量占 60%（重量 53.6%）的酞酸二辛脂用超级混合机混合，其中使用容量为 13.5%（重量 11.7%）的粘度平均分子量为 300 万超高分子聚乙烯与容量 13.5%（重量 11.7%）的重量平均分子量为 20 万的聚乙烯的聚乙烯混合物而不用聚丙烯，其它均与实施例 1 相同来制得多微孔膜。将所得到的多微孔膜以经 120℃加热的辊筒拉伸机纵向拉伸 3 倍，接着在 125℃的环境下进行 5 秒钟热处理。所得到的多微孔膜的特性如表 2 中所示。聚乙烯混合物的 GPC 测定结果虽然与实施例 1 相同，但因未加入聚丙烯因而膜破裂温度很低。

[比较例 2]

将容量 13%（重量 23.2%）的硅石粉与容量 60%（重量 53.9%）的酞酸二辛脂用超级混合机混合，其中加入容量 13.5%（重量 11.8%）的粘度平均分子量 300 万（重量平均分子量为 140 万）的超高分子量聚乙烯、容量 13.5%（重量 11.1%）

的粘度平均分子量为 40 万的聚丙烯，其它与实施例 1 相同而制得多微孔膜。将所得到的多微孔膜经加热至 120℃的辊筒拉伸机作纵向 3 倍拉伸时，膜产生破裂而未取得样品。

所采用超高分子量聚乙烯经 GPC 测定，其分子量、重量分布为：

100 万以上	40%
50 万以上	62%
30 万以下	25%
10 万以下	4%

由于与本发明所规定的聚乙烯分子量的分布不符，并且因为聚丙烯重量比例达 48.5%，超过本发明的重量 45% 的上限，因而机械强度下降。

[比较例 3]

将容量 13% (重量 23.2%) 的硅石粉与容量 60% (重量 53.9%) 的酞酸二辛脂用超级混合机混合，其中加入容量 13.5% (重量 11.8%) 的重量平均分子量为 20 万的聚乙烯及容量 13.5% (重量 11.1%) 的粘度平均分子量为 40 万的聚丙烯，其它与实施例 1 相同而制得多微孔膜。所得到的多微孔膜由经过 120℃加热的辊筒拉伸机作纵向拉伸 3 倍，接着在 125℃的环境下进行 5 秒钟的热处理。所得到的膜的特性如表 2 中所示。

该聚乙烯经 GPC 测定，其分子量、重量分布为：

100 万以上	4%
50 万以上	10%
30 万以下	83%
10 万以下	55%

由于分子量 100 万以上的高分子量部分比例很低，而且聚丙烯的重量比例高达 48.5%，因而强度降低。另外，由于聚丙烯的比例高，微孔消失的温度也升高，因而隔离板的安全性能变坏。

[比较例 4]

市售的聚丙烯制做的多微孔膜 シエテガード 2500 (“Duragard” 日本ポソブテスチックス K. K 制造) 的特性如表 2 所示。安全性试验表明，微孔未消失，膜就破裂了。

[比较例 5]

采用 GPC 求取的重量平均分子量为 20 万的单一聚乙烯与重量平均分子量为 51 万的聚丙烯，进行与实施例 8 相同的处理。成膜时开有很大的孔，即得不到均匀的膜，也不能拉伸。

[比较例 6]

除采用按 GPC 求取的粘度平均分子量为 300 万（重量平均分子量为 140 万）的单一聚乙烯外，其余均与实施例 8 进行相同的处理而制成隔离板。此时所用的聚乙烯的分子量的分布如图 1 所示。所得到的隔离板的特性如表 2 中所示。在这一聚乙烯分子量的分布中，本发明所规定的聚乙烯分子量为 10 万以下的低分子量部分太少，看来这是微孔消失的温度增高的原因。

表 1

实施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
膜厚度 [μm]	100	33	38	35	35	35	40	35	36	36	36
最大孔径 [μm]	0.13	0.18	0.22	0.20	0.21	0.20	0.45	0.20	0.21	0.22	0.21
气孔率 [%]	60	61	65	63	60	59	75	61	62	63	62
透气度[SEC/100cc·个]	300	150	80	130	150	140	50	190	180	180	120
135℃热处理后透气度 [SEC/100cc·个]	850	310	250	270	320	290	130	920	1700	170	2400
微孔消失温度 [℃]	135	140	140	140	140	140	140	135	132	142	130
膜破裂温度 [℃]	170	170	170	170	170	170	170	170	160	172	170
拉伸弹性强度(纵方向) [kg/cm ²]	200	5600	5300	5800	5800	5900	5600	6100	6000	6200	5300
(横方法)[kg/cm ²]	1100	550	510	510	550	570	3200	620	610	630	510
聚乙烯											
分子量100万上的比例(wt%)	22	22	14	22	21	30	22	20	20	30	10
50万以上的比例(wt%)	36	36	25	36	37	47	36	33	33	50	21
30万以下的比例(wt%)	54	54	66	54	51	42	54	55	55	30	70
10万以下的比例(wt%)	31	31	45	31	28	23	31	30	30	6	40
聚丙烯的重复单元分子数 $\times 10^{-4}$	51	51	24	51	24	24	51	51	51	51	51
聚丙烯的比例(wt%)	32	32	32	31	18	18	32	10	5	10	10

表 2

比较例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
膜厚度 [μm]	35	-	35	25	-	34					
最大孔径 [μm]	0.21	-	0.22	0.05	-	0.22					
气孔率 [%]	62	-	65	45	-	64					
透气度 [SEC/100cc· cm^2]	120	-	100	190	-	110					
135℃热处理后透气度 [SEC/100cc· cm^2]	920	-	100	190	-	110					
微孔消失温度 [℃]	135	-	165	-	-	155					
膜破裂温度 [℃]	150	-	170	170	-	170					
拉伸弹性(纵向)[kg/cm ²]	3800	-	2500	7000	-	6200					
性强度(横方法)[kg/cm ²]	550	-	320	2000	-	650					
聚乙烯											
分100万上的比例[wt%]	22	40	4	-	4	40					
子50万以上的比例[wt%]	36	62	9	-	9	62					
量80万以下的比例[wt%]	54	25	83	-	83	25					
10万以下的比例[wt%]	31	4	55	-	55	4					
聚丙烯的(重量平均分子量 $\times 10^{-4}$)	-	51	51	-	51	51					
聚丙烯的比例[wt%]	0	48.5	48.5	100	32	20					

附图的简单说明：

图 1 表示实施例 11 及实施例 1 以及比较例 6 中所采用的聚乙烯（在实施例 1 中为聚乙烯混合物）的分子量分布（积分分布——对数分布），

图 2 表示实施例 3 及实施例 1 中所用的聚丙烯分子量的分布（积分分布——对数分布），

图 3 表示实施例 3 中所得到的隔离板薄膜的透过型电子显微镜（TEM）的照片；

图 4 为图 3 所示显微照片的说明图形。

本发明的电池用隔离板不仅其安全性能优良，而且具有良好的耐药品性能、机械特性和离子透过性，对于锂电池、特别是最近发展迅速的螺旋型锂一次电池和二次电池、或者其它利用有机电解液的一次电池和二次电池均适用。

图 1

曲线1: 实施例11的聚乙烯

曲线2: 实施例 1 的聚乙烯

曲线3: 实施例 6 的聚乙烯

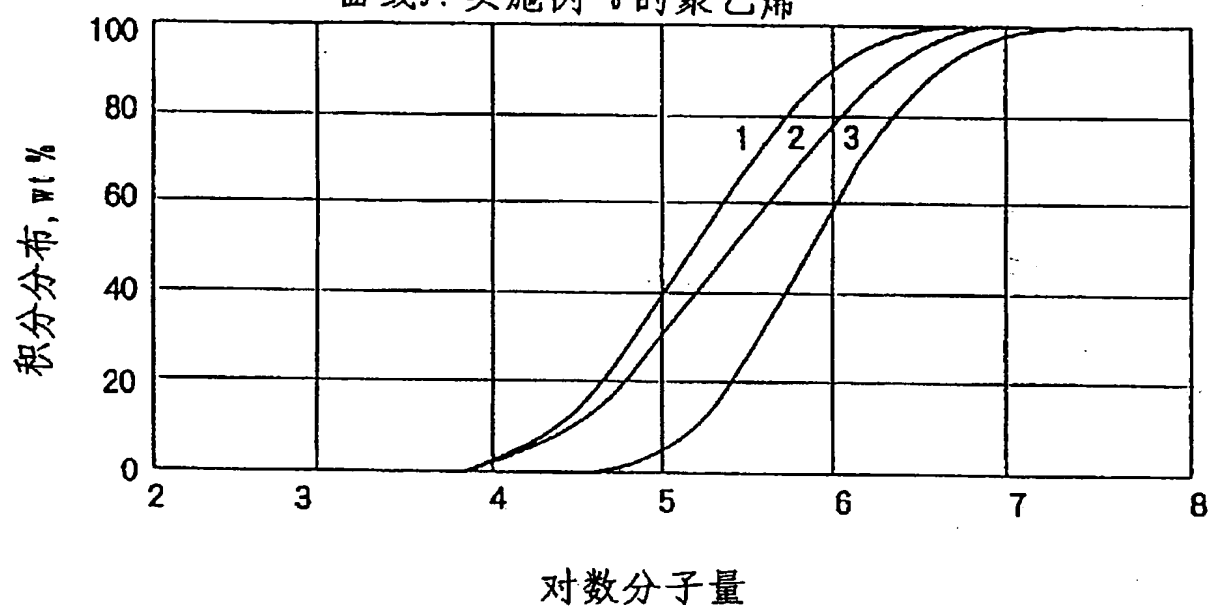


图 2

曲线4: 实施例 3 的聚丙烯

曲线5: 实施例 1 的聚丙烯

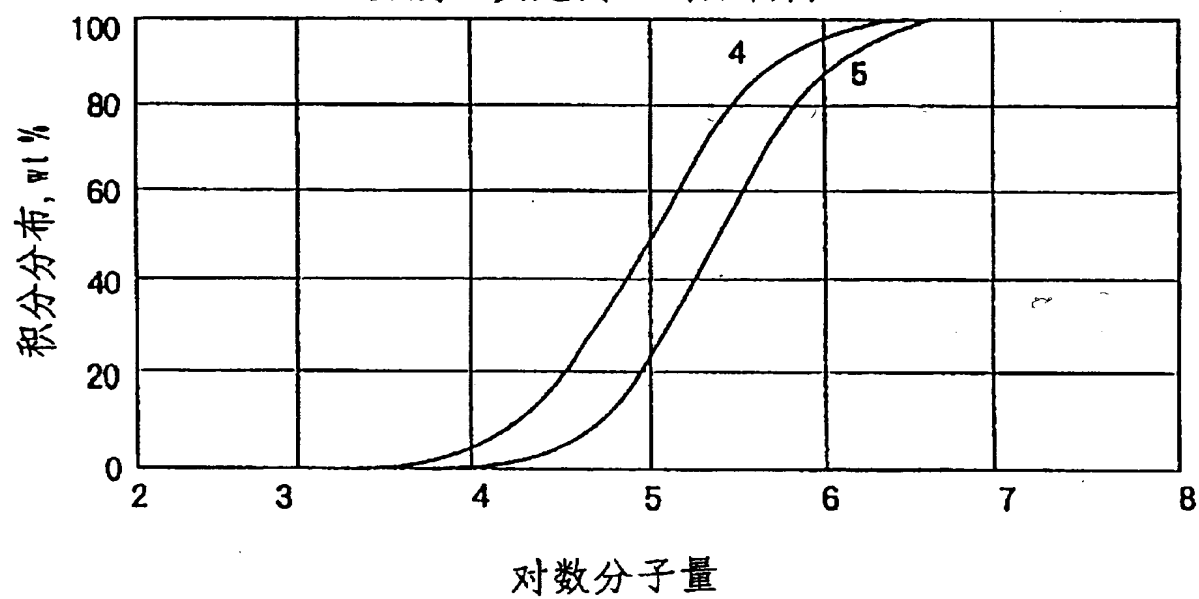


图 3



图 4

